

Die Veränderung des Lignins und seiner Kapillarstruktur unter den Bedingungen der Druckinkohlung in Gegenwart von Wasser

Von H.-G. KÖNNECKE und W. FREUND

Mit 5 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es wird die Bitumenbildung und die Veränderung des Bitumencharakters bei der Druckinkohlungsreaktion von Ligninen in Abhängigkeit von der Versuchstemperatur untersucht und mit früheren Arbeiten über das Verhalten von Huminsäuren und Braunkohlen verglichen. Die Änderung der Hygroskopizität wird durch Bestimmung der Dampfdruckisothermen festgelegt.

Die Braunkohle besteht aus Huminsäuren, Ligninen, Restkohle, mineralischen Bestandteilen (Asche) und bei einzelnen Lagerstätten inkrustierter Zellulose. Nach der allgemein anerkannten Theorie der Kohlebildung von DONATH und LISSNER¹⁾ besteht kein genetischer Zusammenhang zwischen der Braunkohlen- und Steinkohlenbildung, da nur im Holz, Torf oder Braunkohle Methoxylgruppen nachgewiesen werden können, nie aber in der Steinkohle. Lignin ist also im allgemeinen als Grundsubstanz bei der Braunkohlenbildung anzusehen²⁾, denn die Möglichkeit einer Huminsäuregenese oder deren Vorstufe aus Kohlehydraten wird von JODL³⁾, FISCHER (l. c.) oder STRACHE nicht in Erwägung gezogen, da sie bei den primären Bildungsprozessen schneller als Lignin durch Bakterien abgebaut werden. Diese Ansicht wird durch Arbeiten von BRAY und ANDREW⁴⁾ gestützt. Neuere Untersuchungen von FLAIG⁵⁾ zeigen dagegen, daß die Bildung von Huminstoffen oder deren Vorstufen aus Kohlehydraten nicht ganz ausgeschlossen ist. Aus Hexose kann durch Aldolkondensation Cyclohexit entstehen. Tatsächlich ist eine solche Verbindung, nämlich „Inosit“ in der Flora ver-

¹⁾ E. DONATH u. A. LISSNER, Kohle u. Erdöl, 1920.

²⁾ F. FISCHER u. H. SCHRADER, Ges. Abh. 1920, 5, 529.

³⁾ R. JODL, Brennstoff-Chem. 22, 78 (1941).

⁴⁾ M. W. BRAY u. T. M. ANDREW, JEC 16, 137 (1924).

⁵⁾ W. FLAIG, Bodenkunde u. Pflanzenernährung 51, 193 (1952).

breitet. Nach WELTE⁶⁾ ist eine Humusbildung auch aus Eiweiß (Aminosäuren) ähnlich der Melaninbildung aus Thyrosin möglich. Man kann also die einzelnen Möglichkeiten der natürlichen Huminsäuregenese nicht scharf voneinander abgrenzen, da viele nicht ohne weiteres zu rekonstruierenden Bedingungen bei der Bildung der fossilen Brennstoffe ausschlaggebend waren.

Frühere Untersuchungen zeigten⁷⁾, daß entgegen anderen Anschauungen⁸⁾ nicht nur aus Humaten sondern auch aus reiner Huminsäure bei der Inkohlungsreaktion Bitumen gebildet wird, wobei die Bitumenbildung ihren maximalen Wert bei 250° C Inkohlungstemperatur besitzt. Die Bildung der sauren Bestandteile (Phenole) im Bitumen wird durch die Huminsäurezersetzung gedeutet.

Dabei sollte jetzt die Frage der Bitumenbildung bei der Inkohlung von Ligninen und die Veränderung der Kennzahlen der Bitumina durch die thermische Behandlung geklärt werden.

Das zu den Untersuchungen angewandte Lignin wurde aus Buchen- oder Fichtenholz durch Behandeln mit 42% Salzsäure nach WILLSTÄTTER⁹⁾ gewonnen. Die Ausbeute betrug an Fichten-Lignin 30%, an Buchen-Lignin 25,5% bezogen auf eingesetztes Holz.

Tabelle 1
Elementarzusammensetzung der Lignine

	C	H	N	O	Asche	-OCH ₃
Fichtenlignin	57,64	6,13	1,39	33,20	1,63	12,9
Werte nach KÜRSCHNER ¹⁰⁾	58,93	6,03	0,11	—	0,36	—
Buchenlignin	57,34	6,05	0,44	34,33	1,84	16,7
Werte nach KÖNIG ¹¹⁾	60,9	6,2	—	—	—	—

Die Inkohlungsversuche wurden in bekannter Weise im V2A-Autoklaven durchgeführt und das Verhältnis Lignin:Wasser 1:1 gewählt.

Die Inkohlungsreaktion, charakterisiert durch den steigenden Kohlenstoffgehalt im Inkohlungsprodukt der Lignine, ist also von der

⁶⁾ E. WELTE, Bodenkunde u. Pflanzenernährung **56**, 105 (1952).

⁷⁾ H.G. KÖNNECKE u. a., Brennstoff-Chem. **39**, 271 (1958).

⁸⁾ J. UBALDINI u. C. SINIMARED, Ann. angew. Chem. (ital.) **22**, 175, 537 (1932); **28**, 151 (1937).

⁹⁾ H. WILLSTÄTTER, Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 2401 (1913).

¹⁰⁾ K. KÜRSCHNER, Zur Chem. d. Ligninkörper, Stuttgart 1925, S. 34.

¹¹⁾ J. KÖNIG u. RUMP, Z. N. G. **28**, 177 (1914).

Tabelle 2

Änderung der Elementarzusammensetzung der Lignine bei der Druck-inkohlung
Fichtenlignin (Inkohlungsdauer = 1 Stunde)

Inkohlungs-temperatur	200° C	250° C	300° C	350° C
C (%)	67,52	68,25	71,05	75,74
H (%)	5,26	5,14	4,56	4,15
N (%)	0,39	0,38	0,38	0,37

Buchenlignin (Inkohlungsdauer 1 Stunde, wenn nicht anders angegeben)						
Inkohlungs-temperatur	200° C	250° C	300° C (1 Std.)	300° C (2 Std.)	300° C (3 Std.)	350° C
C (%)	62,62	65,45	65,82	67,6	71,38	76,10
H (%)	5,52	4,97	4,59	4,50	4,41	3,62
N (%)	0,43	0,40	0,40	0,40	0,40	0,39

Temperatur und Inkohlungszeit abhängig. Das Ergebnis zeigt, daß koniferes Lignin thermisch beständiger als das Lignin von Laubholz ist, denn die durchschnittliche Steigerung des C/H-Verhältnisses ist für Fichtenlignin größer.

Es ist bekannt, daß mit steigender Inkohlungstemperatur die Spaltgasmenge zunimmt¹²⁾. Betrachtet man die von FUCHS¹³⁾ oder WEST¹⁴⁾ vorgeschlagene Struktur des Lignins (Abb. 1), so ist zu erwarten, daß

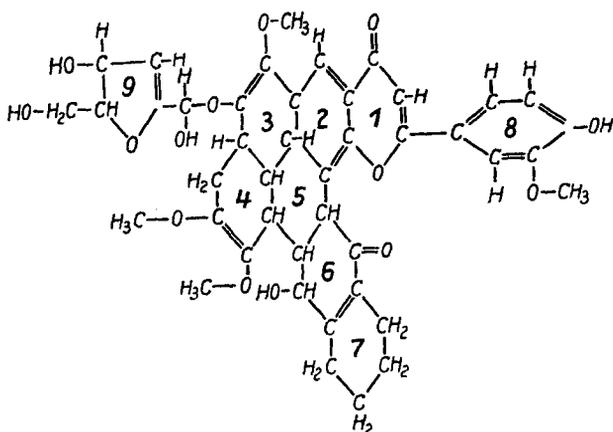


Abb. 1. Ligninmodell nach FUCHS

¹²⁾ E. TERRES, Brennstoff-Chem. **33**, 1 (1952).

¹³⁾ W. FUCHS, Brennstoff-Chem. **36**, 36 (1955).

¹⁴⁾ C. J. WEST, *Encycl. of chem. Techn.* Vol. 8, 329, N.Y.

Tabelle 3

Zusammensetzung der bei der Inkohlung von Ligninen erhaltenen Spaltgase

Inkohlungs- temperatur	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	ΣK _w
Fichtenlignin					
200° C	4,7	14,8	78,4	—	—
250° C	3,1	15,2	81,7	—	—
300° C	3,0	15,8	78,0	3,3	—
Buchenlignin					
200° C	3,8	8,8	87,3	—	—
250° C	3,0	10,3	80,7	—	—
300° C 1 Std.	3,0	10,6	86,4	—	—
300° C 2 Std.	3,0	8,4	85,6	3,0	—
300° C 3 Std.	3,0	8,2	85,3	3,5	0,2

bei der thermischen Behandlung von Lignin Alkane und Alkene abgespalten werden.

Schon BERGIUS¹⁵⁾ stellte bei Inkohlungsversuchen von Torf fest, daß der Methangehalt im Spaltgas bei 300° C 3,3% und bei 350° C 8,4% beträgt, wobei die Methanbildung von ihm auf die thermische Zusammensetzung der nichtzelluloseartigen Bestandteile zurückgeführt wird. Das Maximum der Decarboxylierung liegt wie bei früheren Untersuchungen an Braunkohlen¹⁶⁾ im Bereich von 250—300° C.

Findet bei der thermischen Behandlung von Ligninen eine Spaltung durch Bildung niedrigmolekularer Verbindungen statt, so muß die Bitumenbildung (im Benzol/Alkohol lösliche Substanzen) in Zusammenhang mit der Inkohlungsreaktion stehen.

Tabelle 4

Ausbeute an Bitumen (Benzol/Alkohol-Extrakte) in Gew.-%

Inkohlungs- temperatur	Rohlignin	200° C	250° C	300° C	350° C		
Fichtenlignin	0,17	3,0	4,83	5,33	4,0		
Inkohlungs- temperatur	Roh- lignin	200° C	250° C	300° C (1 Std.)	300° C (2 Std.)	300° C (3 Std.)	350° C
Buchen- lignin	2,0	6,83	8,0	11,5	11,17	11,0	8,5

¹⁵⁾ F. BERGIUS, Abh. Kohle 7, 85 (1925).¹⁶⁾ H.-G. KÖNNECKE, Dissertation, Univ. Leipzig 1954.

Die Abb. 2 zeigt den Zusammenhang der Bitumenbildung während der Inkohlungsreaktion der Hauptbestandteile von Braunkohlen. Dabei

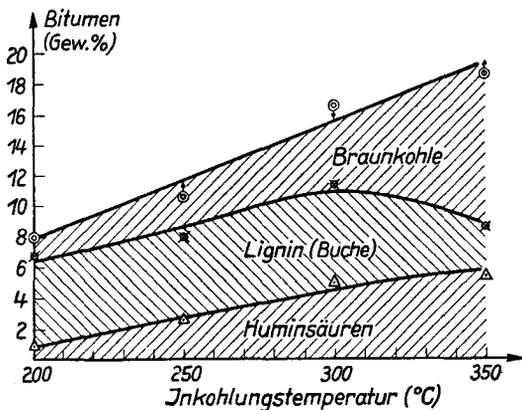


Abb. 2. Bitumenausbeute von Braunkohle, Lignin und Huminsäuren in Abhängigkeit von der Inkohlungstemperatur. (Die Werte für Huminsäuren wurden der Dipl.-Arbeit LISTR, für Braunkohle der Dipl.-Arbeit SCHRÖTER entnommen)

ist zu bemerken, daß die Bitumenbildung von Lignin und Huminsäure¹⁷⁾ im Temperaturbereich bis 300° C unter den Bedingungen der Inkohlung in Gegenwart von Wasser analog der von Braunkohle verläuft. Die ab 300° C weiter steigende, nicht additive Bitumenbildung der Braunkohle (Abb. 2) ist, wie schon auf anderem Wege ermittelt¹⁶⁾, als beginnende Tieftemperaturschmelzung der „Restkohle“ zu deuten.

Tabelle 5. Kennzahlen der Bitumina inkohlter Lignine (Extraktionsmittel = Benzol/Alkohol)

	Inkohlungstemperatur (°C)			
	200	250	300	350
Fichtenlignin				
C (%)	63,54	65,43	67,31	72,02
H (%)	6,21	6,29	6,20	7,06
C (%)	30,25	28,28	26,44	20,92
SZ	13,8	15,1	22,3	19,9
SZ*)	13,4	15,5	22,1	20,5
VZ*)	115,8	122,8	134,4	118,7
EZ	102,4	107,3	112,3	98,2
Buchenlignin				
C (%)	62,45	64,7	68,91	71,96
H (%)	6,53	6,15	5,97	7,28
O (%)	31,02	29,15	25,12	20,36
SZ	18,0	22,9	28,0	23,5
SZ*)	18,4	22,7	28,3	24,1
VZ*)	82,1	104,7	112,7	95,6
EZ	63,7	81,5	84,4	71,5

Anmerkung = *) wurden konduktometrisch bestimmt.

¹⁷⁾ R. LISTR, Diplomarbeit, Univ. Leipzig 1958.

Die Kennzahlen der Inkohlungsbitumina wurden nach früher beschriebenen Methoden festgelegt⁷⁾.

Betrachtet man die erhaltenen Werte der Tab. 5 bzw. 2, so kann man ein analoges Ansteigen des Kohlenstoffgehaltes in den Inkohlungsprodukten wie auch in den Extraktionsbitumina feststellen, wogegen der Wasserstoffgehalt der Bitumina höher liegt. Das bedeutet, daß die Kohlenstoffanreicherung während der Inkohlungsreaktion vorzüglich

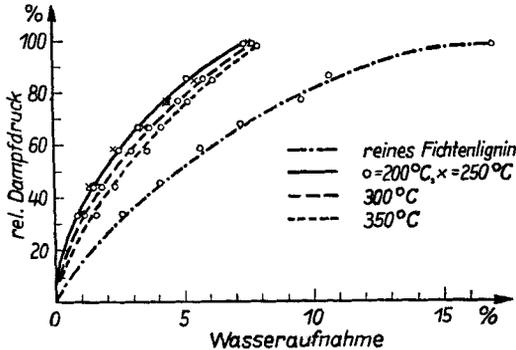


Abb. 3. Dampfdruckisothermen von inkohltem Fichtenlignin

auf eine Abspaltung von CO_2 und CO zurückzuführen und die Bitumenbildung durch Molekülverkleinerung zu erklären ist. LEIBNITZ und LANGE¹⁹⁾ konnten zeigen, daß aus den Pentosanen der Torfe durch zyklisierende Säurehydrolyse Furfurol gebildet wird, wobei sie bemerkten, daß die Gewinnung von Furfurol auch aus Holz-Pentosanen, vor allem den des Buchenholzes, möglich ist.

Das isolierte Buchenholz-Lignin wurde in unserem Falle durch Cuproxam pentosanfrei hergestellt. Trotzdem war bei Durchführung der spezifischen Furfurolreaktion stets Pentosan nachzuweisen, ein Hinweis auf die Reaktionsfreudigkeit der Gruppe 9 (Abb. 1).

Dampfdruckisothermen sind ein Kriterium für den Gelcharakter einer Substanz. Nach STREMMER²⁰⁾ besitzen alle pflanzenbildenden Be-

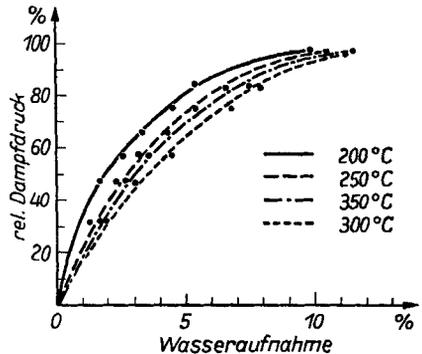


Abb. 4. Dampfdruckisothermen von inkohltem, extrahiertem Fichtenlignin

¹⁹⁾ E. LEIBNITZ u. G. LANGE, Chem. Techn. 5, 571 (1953).

²⁰⁾ STREMMER, Aus der Natur 5, 499 (1909/10).

standteile Kolloidnatur. Die Dampfdruckisotherme gibt die Änderung des Wassergehaltes eines Gels mit dem relativen Dampfdruck der es umgebenden Atmosphäre wieder. Die Veränderung der Gelstruktur von Fichten- und Buchenligninen unter der Bedingung der Druckinkohlung wurde durch die Aufnahme von Dampfdruckisothermen festgelegt (Abb. 3 bis 5). Ein Vergleich der Isothermen mit denen der

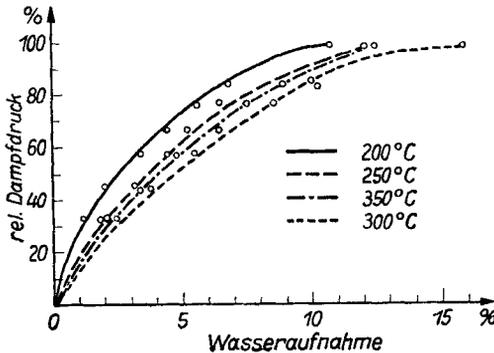


Abb. 5. Dampfdruckisothermen von inkohltem, extrahiertem Buchenlignin

Torfe²¹⁾ läßt erkennen, daß sich beide gleichsinnig verhalten, was auf Analogie des Gelcharakters deutet. Beim Torf²¹⁾, der Braunkohle¹⁵⁾ und Huminsäure¹⁸⁾ nimmt die Wasseraufnahme mit steigendem Inkohlungsgrad ab, während sie beim Lignin zunimmt. Die Veränderung der Hygroskopizität verläuft analog der Bitumenbildung während der Inkohlung, was auf den Einfluß der Extrakte auf das Kapillargefüge der inkohlten Ligninproben deutet. Da die extrahierten Lignine analoge Dampfdruckisothermen besitzen (Abb. 4), werden bei der Extraktion die Bitumina nur von den Micellenoberflächen gelöst. So wird durch die Bitumenbildung das Kapillarvolumen vergrößert, wodurch eine stärkere hygroskopische Wasseraufnahme möglich ist.

Zusammenfassung

Beim Studium des Verhaltens von Fichten- und Buchenligninen unter der Bedingung der Druckinkohlung in Gegenwart von Wasser wurde gefunden, daß die Bitumenbildung vorzüglich durch Molekülsplaltung unter Decarboxylierung und CO-Abgabe verläuft. Durch Ver-

²¹⁾ G. LANGE, Dissertation, Univ. Leipzig 1954.

¹⁸⁾ E. LEIBNITZ u. a., J. prakt. Chem. [4] 6, 18 (1958).

gleich mit früheren Untersuchungen^{16) 17)} wird bestätigt, daß bei 300° C neben der Inkohlung die Tieftemperaturschwellung beginnt.

Die Änderung der Hygroskopizität der Lignine während der Inkohlungsreaktion wird durch die Aufnahme von Dampfdruckisothermen festgelegt. Die Isothermen der Lignine deuten im Gegensatz zu denen der Braunkohle bzw. Ligninsäuren auf eine Micellarstruktur, sie besitzen den Charakter FREUNDLICHscher Adsorptionsisothermen.

Leipzig, Institut für Verfahrenstechnik der organischen Chemie bei der Forschungsgemeinschaft der naturwiss., techn. u. med. Institute der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Februar 1959.